



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07152202 A**(43) Date of publication of application: **16.06.95**

(51) Int. Cl.

G03G 9/087
G03G 9/08
(21) Application number: **05298009**(22) Date of filing: **29.11.93**(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**
(72) Inventor:
KUMAGAI YUGO
KUDO TAKEO
HIGASHIDA OSAMU
OKADA CHIAKI
**(54) ELECTROSTATIC CHARGE DEVELOPING
 TONER, ITS PRODUCTION AND DEVELOPER**
(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain such a toner capable of being made into small particle size, excellent in reproducibility of color tone, electrification property, and environmental resistance and causes no deterioration in image qualities nor cleaning defect even when repeatedly used, by dissolving or dispersing a material containing a polyester resin and a coloring agent in a solvent, then granulating the obtd. liquid in a water medium containing inorg. dispersant and removing the solvent.

CONSTITUTION: A polyester resin is used as a binder

resin for the toner, and a coloring agent and other additives as required are added to the toner. These polyester resin, coloring agent and other additives are dissolved or dispersed in a solvent capable of dissolving the polyester resin. Then, the prepared liquid (toner base liquid) containing the polyester resin, coloring agent and other additives dissolved or dispersed in the solvent is granulated into a specified particle size in a water medium containing an inorg. dispersant. As for the water medium, water is generally used. Thus, the toner base liquid is granulated in the water medium and the solvent is removed. After the solvent is removed, the obtd. toner is preferably washed with hydrochloric acid or the like.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-152202

(43) 公開日 平成7年(1995)6月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087			
	9/08			
			G 0 3 G	9/ 08
				3 3 1
				3 6 8
				3 8 1
			審査請求	未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-298009

(22) 出願日 平成5年(1993)11月29日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 熊谷 雄五

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 工藤 武男

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 東田 修

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、その製造方法及び現像剤

(57) 【要約】

【構成】 ポリエステル樹脂及び着色剤を含む材料を、前記ポリエステル樹脂が溶解可能な溶媒中に溶解又は分散させた液を、無機分散剤を含有する水媒体中で造粒した後、前記溶媒を除去してなる静電荷像現像用トナー、その製造方法並びに前記トナーとキャリアよりなる現像剤。

【効果】 優れた画像品質（色調再現性、画像濃度、解像度、トナー飛散、清掃性など）を長期にわたって維持でき、トナーの収率も高い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル樹脂及び着色剤を含む材料を、前記ポリエステル樹脂が溶解可能な溶媒中に溶解又は分散させた液を、無機分散剤を含有する水媒体中で造粒した後、前記溶媒を除去してなる静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 無機分散剤が、リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウム、酸化チタン及びシリカ粉末から選択されたものである請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 ポリエステル樹脂及び着色剤を含む材料を、前記ポリエステル樹脂が溶解可能な溶媒中に溶解又は分散させ、ついでこれを、無機分散剤を含有する水媒体中で高速剪断下で所定粒子径に造粒し、その後前記溶媒を除去することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 請求項1又は2記載のトナーとキャリアよりなる現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真や静電記録などにおいて、感光体表面に形成された静電荷像を顕像化する静電荷像現像用トナー、その製造方法及び該トナーを用いた現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真方式は、米国特許第2, 297, 691号明細書、英国特許第1, 165, 406号明細書及び同第1, 165, 405号明細書に記載されているように、光導電性物質を利用した感光体上へ様な静電荷を与える帯電工程、光を照射して静電潜像を形成させる露光工程、潜像部分にトナーを付着させる現像工程、トナー像支持体に転写させる転写工程、該トナー像を熱、圧力、フラッシュ光等で像支持体に固着させる定着工程、感光体上に残存したトナーを除去する清掃工程及び感光体上の静電荷を除き、初期状態に戻す除電工程からなり、これらの工程が繰り返されて幾枚もの印刷物が得られる。

【0003】電子写真の分野に使用される静電荷像現像用トナーとしては、ビスフェノール骨格を有するグリコールと多塩基酸とを縮合反応させて得られるポリエステル樹脂を用いたトナー（特公昭52-25420号公報）、ポリスチレン樹脂を用いたトナー（特公昭44-16118号公報）、スチレン・メタクリル酸ブチル共重合樹脂を用いたトナー（特公昭56-11143号公報）、ビスフェノールとエピクロルヒドリンを反応させて得られるビスフェノール型エポキシ樹脂を用いたトナー（特開昭57-96354号公報）等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、近年、情報

の多様化に伴って情報の表現方法も、これまでのモノクロトナーによる作像にかわって、カラートナーによる作像が要求されるようになってきた。このようなカラー処理に対しては色調再現性に優れるポリエステル樹脂を用いたトナーが賞用される場合が多い。また、情報の高密度化の動きに対応して解像度の高い、すなわち微細な表現が可能な小粒子径のトナーが要求されるようになってきた。しかし、こういった市場の動向に対して、従来の、ポリエステル樹脂、着色剤及びその他の添加剤を溶融混練した後に粉碎する、いわゆる粉碎法トナーでは以下に述べる種々の問題点があった。

【0005】（1）色調再現性に優れるトナーを得るためには定着時にシャープメルトする低分子量のポリエステル樹脂が必要であるが、低分子量であるが故に溶融混練時に着色剤及びその他の添加剤の分散が不十分で定着した画像の色調が劣ったり、また、トナーの組成が不均質で画像品質が劣る。

（2）低分子量のポリエステル樹脂であるため、溶融混練物が過粉碎されやすく歩留まりが低い。また、微粉碎粒子が印刷時に飛散して画像品質を低下したり、または環境を汚染したりする。

本発明は上記の様な問題を解決するもので、色調再現性に優れ、小粒径化が可能で、帯電性、耐環境性に優れ、繰り返し使用においても画像品質の低下、清掃不良の起きないトナー、その製造方法及びそれを用いた現像剤を提供するものである。

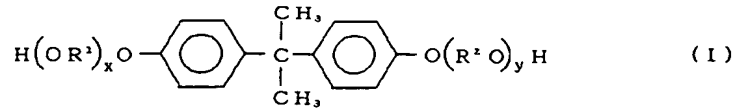
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリエステル樹脂及び着色剤を含む材料を、前記ポリエステル樹脂が溶解可能な溶媒中に溶解又は分散させた液を、無機分散剤を含有する水媒体中で造粒した後、前記溶媒を除去してなる静電荷像現像用トナー及び該トナーとキャリアを含有してなる現像剤に関する。また、本発明は、ポリエステル樹脂、着色剤及び添加剤を、前記ポリエステル樹脂が溶解可能な溶媒中に溶解又は分散させ、ついでこれを、無機分散剤を含有する水媒体中で高速剪断下で所定粒子径に造粒し、その後前記溶媒を除去することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

【0007】本発明に係る静電荷像現像用トナーの結着樹脂としてはポリエステル樹脂が用いられる。ポリエステル樹脂の原材料としては次のものを挙げることができる。アルコール成分としてはポリオキシプロピレン

（2，2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（3，3）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン（2，0）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（2，0）-ポリオキシエチレン（2，0）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン等の一般式（I）

【化1】



(式中、 R^1 及び R^2 はエチレン基又はプロピレン基であり、 x 及び y は各々1以上の整数であり、且つ、その和の平均値は2~7である)で表されるジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、イソペンチレングリコール、水添ビスフェノールA、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチレングリコール、キシレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビス-(β -ヒドロキシエチル)テレフタレート、トリス-(β -ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、2, 2, 4-トリメチロールペンタン-1, 3-ジオールなどがあり、更にヒドロキシカルボン酸成分を加えることができる。例えば、 p -オキシ安息香酸、バニリン酸、ジメチロールプロピオン酸、リンゴ酸、酒石酸、5-ヒドロキシイソフタル酸等である。酸成分の具体例としてはマロン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸モノメチルエステル、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ジメチルテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンヘキサヒドロフタル酸、ナフタレンテトラカルボン酸、ジフェノール酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸、シクロペンタンジカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタントラカルボン酸、2, 2-ビス-(4-カルボキシフェニル)プロパン、トリメリット酸無水物と4, 4-ジアミノフェニルメタンから得られるジイミドカルボン酸、トリス-(β -カルボキシエチル)イソシアヌレート、イソシアヌレート環含有ポリイミドカルボン酸、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートの三量化反応物とトリメリット酸無水物から得られるイソシアネート環含有ポリイミドカルボン酸などであり、これらの1種又は2種以上が使用される。これらの中で、3価以上の多価カルボン酸、多価アルコールなどの架橋成分を用いると、定着強度、耐オフセット性などの安定性の点で好ましい場合がある。

【0008】これらの原材料から得られるポリエステル樹脂は通常の方法で製造される。例えば、酸成分とアルコール成分を所定の割合で反応容器に仕込み、窒素ガスなどの不活性ガスの存在下、150~190℃の温度で反応を開始する。副生する低分子化合物は連続的に反応系外に除去される。その後、更に反応温度を200~2

50℃に上げて反応を促進し、目的とするポリエステル樹脂を得る。ポリエステル樹脂を製造する際、使用するカルボン酸成分がエステル基を含まない遊離のカルボン酸である場合はエステル化触媒、例えばジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイドのような有機金属やテトラブチルチタネートに代表される金属アルコキシドなどを全原料仕込み量に対して0.1~1重量%用いるのが好ましく、カルボン酸成分が低級アルキルエステルである場合はエステル交換触媒、例えば酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸マグネシウムのような金属酢酸塩や酸化亜鉛、酸化アンチモンのような金属酸化物、テトラブチルチタネートのような金属アルコキシドなどを全原料仕込み量に対して0.005~0.05重量%用いるのが好ましい。

【0009】結着樹脂となるポリエステル樹脂のガラス転移温度は35~100℃にされるのが好ましく、50~90℃に調整されるのが特に好ましい。ガラス転移温度が35℃未満ではトナーが貯蔵中または現像機中でブロッキング(トナー粒子が凝集して塊になる現象)を起こしやすい。一方、ガラス転移温度が100℃を超えると、トナーの定着に多くの熱エネルギーが必要となる。本発明のトナーにおいては上記のポリエステル樹脂を2種以上合わせて使用してもよいし、更に他の樹脂を加えて使用してもよい。他の樹脂としては、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ジエン系樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン・アクリル樹脂、フェノール樹脂、テルペン樹脂、クマリン樹脂、アミド樹脂、アミドイミド樹脂、ブチラール樹脂、ウレタン樹脂、エチレン・酢酸ビニル樹脂等がある。本発明においては、特にポリエステル樹脂を主成分として、その他の樹脂をトナー中に0~30重量%の量で使用するのが好ましい。結着樹脂は、トナー中に60~95重量%の量で配合されるのが好ましい。この量が60重量%未満ではトナー像支持体への結着力が弱くトナー像支持体を折り曲げたり、こすったりした際にトナー像の欠落が起こり情報が失われやすい。また95重量%を超える場合はトナー像の隠蔽力が不足して貧印字品質になる傾向にある。

【0010】本発明のトナーには着色剤及び必要に応じてその他の添加剤が含有される。黒色トナーの着色剤としてはカーボンブラック、アセチレンブラック、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラックなどが挙げられ、好ましくはカーボンブラックが使用される。カラートナーのための黄色着色剤としてはナフトールエローS(C. I. 10316)、ハンザエロー10G(C. I. 11710)、ハンザエロー5G(C. I. 116

60)、ハンザエローG (C. I. 11680)、ハンザエローR (C. I. 12710)、ピグメントエローL (C. I. 12720)、ベンジジンエローG (C. I. 21095)、パーマネントエローNCG (C. I. 20040)、バルカンファーストエロー5G (C. I. 21220)、キノリンエロー (C. I. 47005)、パーマネントエローFGL (C. I. 11767)、パーマネントエローHR (C. I. 21108)などが挙げられる。

【0011】赤色着色剤としてはパーマネントレッド4 R (C. I. 12070)、パラレッド (C. I. 12120)、ブリリアントファーストスカーレット (C. I. 12315)、ブリリアントカーミンBS (C. I. 12351)、パーマネントレッドF4R (C. I. 12335)、バルカンファーストトルピンB (C. I. 12320)、ライトファーストレッドトナーB (C. I. 12450)、レーキレッドC (C. I. 15585:1)、ブリリアントカーミン6B (C. I. 15850:1)、ローダミンレーキB (C. I. 45170:2)などが挙げられる。

【0012】青色着色剤としてはコバルトブルー (C. I. 77346)、アルカリブルーレーキ (C. I. 42750:1)、ピクトリアブルーレーキ (C. I. 44045:2)、無金属フタロシアニンブルー (C. I. 74100)、フタロシアニンブルー (C. I. 74160)、ファーストスカイブルー (C. I. 74180:1)などが挙げられる。さらに、橙色着色剤としてはパーマネントオレンジ (C. I. 12075)、バルカンファーストオレンジGG (C. I. 21165)、インダンスレンブリリアンオレンジRG (C. I. 59300)、紫色着色剤としてはファーストバイオレットB (C. I. 12321)、メチルバイオレットレーキ (C. I. 42535)、緑色着色剤としてはピグメントグリーンB (C. I. 10006)、アシッドグリーンレーキ、フタロシアニングリーン (C. I. 74260)などの有機顔料、無機顔料及び染料が挙げられる。以上の着色剤は、単独でまたは混合して使用できる。これらの着色剤はトナー中に0.1~15重量%添加されるのが好ましい。

【0013】その他の添加剤としては、種々のものが挙げられる。例えば、磁性を有する静電荷像現像用トナーを得るために、鉄、コバルト、ニッケルの酸化物を含むヘマタイト及びマグネタイトの磁性または磁化性材料を加えることもできる。さらに、オフセット防止剤として、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸プロピル等の脂肪酸の低級アルコールエステル、カスターワックス、ダイヤモンドワックス等の脂肪酸の高級アルコールエステル、パームアセチ、ヘキストワックスE、ヘキスチワックスOP、カルナウバワックス等の高級アルコールエステル、ビスアミドブラストフロー、アמיד6L、7

S、6H、ヘキストワックスC等のアルキレンビス脂肪酸アミド化合物、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-2-ペンテン、3-プロピル-5-メチル-2-ヘキセン等のオレフィン単量体の重合体または前記のオレフィン単量体とアクリル酸、メタクリル酸、酢酸ブチル等との共重合体が挙げられる。これらの中では特にポリプロピレンが好ましい。これらはトナーに対して0.1~10重量%以下、特に0.1~5重量%添加するのが好ましい。0.1重量%より少ない場合は十分なオフセット防止効果が発揮されにくく、10重量%を超えるとトナーの粉体流動性が低下して現像性が劣ったり、トナーの透明性が低下して目的の色調が得られにくくなる。

【0014】また、定着されるトナー像の色調を阻害しなければ、正電荷性または負電荷性の荷電制御剤を用いることもできる。正電荷性の荷電制御剤としては例えば、アジン化合物のニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51 (以上、オリエント化学工業株式会社製商品名)、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302 (保土谷化学工業株式会社製商品名)、TP-415 (保土谷化学工業株式会社製商品名)、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ (Copy Charge) PSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルー (Copy Blue) PR (以上、ヘキスト (Hoechst) 社製商品名)、LRA-901 (日本カーリット株式会社製商品名)等が挙げられる。負電荷性の荷電制御剤としては含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89 (以上、オリエント化学工業株式会社製商品名)、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ (Copy Charge) NEG VP2036、コピーチャージNX VP434 (以上、ヘキスト社製商品名)、ホウ素錯体であるLR-147 (日本カーリット株式会社製商品名)等が挙げられる。これらの荷電制御剤は、単独でも混合して用いてもよく、トナー中に5.0重量%以下、特に0.5~3重量%添加するのが好ましい。その添加量が5重量%を超える場合には初期から帯電量が高く印字濃度が低い、感光体からトナー支持体への転写性が劣る、感光体に付着している転写残りのトナーの清掃性が劣る等の問題が生じる傾向にある。

【0015】更に、公知のシリカ粉末を加えてもよい。係るシリカ粉末としてはアエロジル (Aerosil) R972、R974、シリカ (Silica) D-17、T-805、R-812、RA200、HRX-C (以上、日本アエロジル株式会社製)、タラノックス500 (タルコ社製)、Cab-o-Sil M-5、MS-7、MS-75、HS-5、EH-5、S-17、TS-72 (以上、キャボット (Cabot) 社製)等がある。これら

を用いる場合はトナー中に3重量%以下とするのが好ましい。

【0016】本発明において、これらのポリエステル樹脂、着色剤及び必要に応じて用いられるその他の添加剤は、ポリエステル樹脂が溶解可能な溶媒中に溶解または分散される。ポリエステル樹脂が溶解可能か否かは、ポリエステル樹脂の構成成分、分子鎖長、三次元化の度合いなどに依存するので一概に言い切れないが、一般的にはトルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素、エタノール、ブタノール、ベンジルアルコールエチルエーテル、ベンジルアルコールイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のアルコールまたはエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、ジメチルオキシド、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトンまたはアセタールなどが使用される。

【0017】これらの溶媒はポリエステル樹脂を溶解するものであり、着色剤及びその他の添加剤を溶解する必要はない。着色剤及びその他の添加剤はポリエステル樹脂溶液中に分散できればよい。溶媒の使用量には制限がないが、水媒体中に造粒できる粘度であればよい。ポリエステル樹脂、着色剤及びその他の添加剤を含む材料（前者）と溶媒（後者）との比で、10/90～50/50（前者/後者の重量比）が造粒し易さ及び最終的なトナーの収率の点で好ましい。

【0018】溶媒中に溶解または分散されたポリエステル樹脂、着色剤及びその他の添加剤の液（トナー母液）は無機分散剤を含有する水媒体中で所定粒径になるように造粒される。水媒体は、主に水が用いられる。水媒体とトナー母液の混合比は、水媒体/母液=90/10～50/50（重量比）が好ましい。無機分散剤としてはリン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウム、酸化チタン及びシリカ粉末から選択されるものが好ましい。特に好ましいものはリン酸三カルシウム及びヒドロキシアパタイトである。この理由は、造粒性及びその安定性、更には得られるトナーの特性に対する悪影響が極めて少ないためである。無機分散剤の使用量は造粒される粒子の粒子径に応じて決定されるが、一般的にはトナー母液に対して0.1～1.5重量%の範囲で用いられるのが好ましい。0.1重量%未満では造粒が良好に行われにくく、1.5重量%を超えて使用すると不必要な微細粒子が発生して目的の粒子が高収率で得られにくい。

【0019】無機分散剤を含有する水媒体中でトナー母液を良好に造粒するために、水媒体中に助剤を加えてもよい。かかる助剤としては公知の陽イオンタイプ、陰イオンタイプ及びノニオンタイプの界面活性剤があり、特

に陰イオンタイプのものが好ましい。例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等があり、これらはトナー母液に対して $1 \times 10^{-4} \sim 0.1$ 重量%の範囲で用いられるのが好ましい。

【0020】無機分散剤を含有する水媒体中でのトナー母液の造粒は高速剪断下で行われるのが好ましい。水媒体中に分散されるトナー母液は好ましくは平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下に造粒される。特に $4 \sim 9 \mu\text{m}$ が好ましい。分散造粒されたトナー母液の粒子径が大きすぎる、つまり得られるトナーの粒子径が大きすぎると高解像度化が困難となったり、フルカラートナーの場合の三原色が混合して中間色を発現させる際、溶融、混合性が不十分となり中間色がでにくくなったりする。高速剪断機構を備えた装置としては各種の高速分散機があり、なかでもホモジナイザーが好ましい。ホモジナイザーは互いには相溶しない物質（本発明では無機分散剤を含有する水媒体とトナー母液）をケーシングと高速回転するロータとの狭い間隙を通過させることで、ある液体中にその液体とは相溶しない物質を微粒子状に分散させる装置である。係るホモジナイザーとしてはTKホモミキサー、ラインフローホモミキサー（以上、特殊機化工業株式会社製）、シルバーソンホモジナイザー（シルバーソン社製）、ポリトロンホモジナイザー（キネマチカ（KINEMATICA）AG社製）などがある。

【0021】ホモジナイザーを用いた攪拌条件は、ロータの羽根の周速で 2 m/秒 以上が好ましい。これ未満では微粒子化が不十分となる傾向にある。本発明では無機分散剤を含有する水媒体中でトナー母液を造粒した後に溶媒を取り除く。溶媒の除去は常温、常圧で行ってもよいが、除去までに長い時間を要するため、溶媒の沸点より低く、かつ沸点との差が 80°C 以下の範囲の温度条件で行うのが好ましい。圧力は常圧でも減圧でもよいが、減圧する際は $20 \sim 150 \text{ mmHg}$ で行うのが好ましい。

【0022】本発明のトナーは溶媒除去後に、塩酸等で洗浄するのが好ましい。これによりトナー表面に残存する無機分散剤を除去して、トナー本来の組成にして特性を向上させることができる。ついで、脱水、乾燥すれば粉体のトナー粒子を得ることができる。本発明の静電荷像現像用トナーには、さらに流動性や帯電性等の物理特性を改良するために、トナー粒子表面に、前述のシリカ微粉末、ビニル系（共）重合体、ステアリン酸亜鉛、酸化アルミニウム、酸化チタン等の微粒子をトナー外添剤としてさらに添加混合できる。これらを添加する場合は、添加前のトナーに対して0.05～5重量%の量で混合するのが好ましい。こうして得られるトナーは、キャリアと混合して現像剤とすることができる。キャリアの種類は特に制限はなく、酸化鉄粉、各種フェライト、マグネタイト等の周知の材料を用いることができる。トナーとキャリアの混合比も特に制限はなく、周知の混合

比を用いることができる。一般に、現像剤中にトナーは1～10重量%使用される。本発明の静電荷像現像用トナー及び現像剤は、種々の公知の現像手段、定着手段に用いることができる。

【0023】

【実施例】以下に、実施例により本発明を詳述する。
実施例及び比較例

(1) ポリエステル樹脂の製造

*

*表1に示す酸成分とアルコール成分を反応容器に仕込み、窒素ガスを吹き込みながら徐々に温度を上げて180℃で5時間縮合反応をすすめたのち、230℃で反応を完結させた。表中に得られた樹脂のガラス転移温度を合わせて示す。

【0024】

【表1】

表 1

(配合の単位は重量部)

		ポ リ エ ス テ ル 樹 脂				
		R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
原 材 料	テレフタル酸	166	133	156	—	83
	イソフタル酸	—	33	—	—	—
	アジピン酸	—	—	7	—	—
	無水マレイン酸	—	—	—	98	49
	ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル)プロパン	156	143	130	145	156
	エチレングリコール	—	—	6	—	—
	ネオペンチルグリコール	—	—	10	—	—
	無水トリメリット酸	—	—	—	—	19
	ペンタエリスリトール	—	—	—	—	1
	触媒 ジブチル錫オキサイド	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2
ガラス転移温度(℃) 註1		54	56	50	52	53

註1: ディファレンシャル・スキャニング・カロリメーター法で測定した。

【0025】 (2) トナーの製造

表2に示す着色剤(顔料)、ポリエステル樹脂、溶媒及びその他の添加剤をボールミルで、顔料粒子がサブミクロンになるまで分散してトナー母液を製造した。このトナー母液を表2に示す無機分散剤を含有する分散媒体中にホモジナイザーを用いて平均粒子径が5～9μmの範囲になるように造粒した。ローターの周速は6～8m/秒の範囲で調整した。次いで、溶媒の沸点より低く、沸点との差が80℃以下になるような温度条件で、常圧～減圧下で溶媒を留去した。溶媒にトルエンを使用した場合は温度50～70℃、減圧度30～150mmHg下で、塩化メチレンを使用した場合は温度20～30℃、常圧下で、メチルエチルケトンを使用した場合は温度50～70℃、減圧度30～150mmHg下で除いた。冷却後、12N塩酸をpHが2になるまで加えて無機分散剤を洗い流し、水洗、乾燥、分級して平均粒子径が4～8μmの範囲にある固形のトナーを得た。ついで、トナー100重量部に対して表2に示すトナー外添剤を加え、ヘンシェルミキサーで攪拌混合した。なお、ヒドロキシアパタイト5重量%水溶液は、リン酸三ナトリウム、塩化カルシウム及び水酸化ナトリウム水溶液を当量から20%当量過剰な配合で反応させて得た。

【0026】 (3) 評価

トナー5重量%とメタクリル酸メチル樹脂を被覆した平

均粒子径が60μmの銅-亜鉛フェライトキャリア95重量%からなる現像剤を、複写機リコピー(RICOPY) FT-7570(株式会社リコー製)を用いて、35℃、相対湿度70%の環境で連続印刷して下記の基準で評価し、表3に示した。

(a) 色調再現性

マイラー紙に印刷を行い、それをOHP(オーバーヘッドプロジェクタ)でカラー画像の再現性を調べ、次の基準で評価した。

良好…有彩色が発現し、かつ、中間色も発現している。

劣る…有彩色が発現しない。

(b) 画像濃度、かぶり及び解像度

画像濃度とかぶりはマクベス反射濃度計RD514型

(A division kollmorgen Corp.製)を用いて測定し、解像度については画像を10倍に拡大して1インチあたり何本まで解像しているか目視で判定した。

(c) トナー飛散

目視によりトナー飛散の有無を判定した。

(d) 清掃性

清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ(住友スリーエム(株)製)で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計RD514型で測定し、ブランクと比較した。

【0027】

【表2】

項 目		表 2 (配合量の単位は重量部)					
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
トナー	結着樹脂	ポリエステル樹脂 R-1	92	—	—	60	87
		ポリエステル樹脂 R-2	—	91	—	—	—
		ポリエステル樹脂 R-3	—	—	91	—	—
		ポリエステル樹脂 R-4	—	—	—	41	—
		ポリエステル樹脂 R-5	—	—	—	—	5
	着色剤	フタロシアブルー (C.I.74160)	6	—	—	6	8
		ローダミン-B (C.I.45170:2)	—	6	—	—	3
		パーマントレッド-FGL (C.I.11767)	—	—	6	—	—
		パーマントレッド4R (C.I.12070)	—	—	—	—	3
	溶媒	トルエン (沸点 110℃)	230	230	230	230	—
液		塩化メチレン (沸点 40℃)	—	—	—	230	—
		メチルエチルケトン (沸点 79℃)	—	—	—	—	30
	添加剤	荷電制御剤 L R-147	2	—	—	—	2
		荷電制御剤 ポントロン E-84	—	3	—	1	—
		荷電制御剤 ポントロン E-88	—	—	1	—	—
		荷電制御剤 コーナーグ NXP434	—	—	2	1	—
	トナー外添剤	アエロジル R972	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
		ステアリン酸亜鉛	—	—	—	0.05	—
		ポリメタクリル酸メチル	—	—	—	—	0.5
	分散媒体	ヒドロキシアパタイト5重量%水溶液	480	480	480	480	480
散体		フタルベンゼンスルホン酸ナトリウム1重量%水溶液	6	6	8	9	6
		水	120	120	120	120	120

【0028】

* * 【表3】

項 目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
評価	初期	色調再現性	良好	良好	良好	良好	良好
		画像濃度	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		かぶり	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
		解像度	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1
	中期	トナー飛散	無	無	無	無	無
		清掃性	0 (良好)	0	0	0	0
	結 果	色調再現性	良好	良好	良好	良好	良好
	5万頁後	画像濃度	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
		かぶり	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
		解像度	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1
		トナー飛散	無	無	無	無	無
		清掃性	0 (良好)	0	0	0	0

【0029】実施例7

表2の実施例1、2及び3のトナー及び現像剤をコニカデジタルフルカラー9028型複写機（コニカ社製）に入れ、初期画を調整した後、印刷を行ったところ、中間色も正確に再現され良好な画像品質であった。

比較例1

実施例1の結着樹脂、顔料及び荷電制御剤をヘンシェルミキサーで予備混合した後、二軸ニーダーで熔融混練した。次いで、冷却した混練物をピンミル及びジェットミルで平均粒子径が8 μ mの不定形トナーを得、更にアエ

ロジル R972（日本アエロジル（株）製）0.2重量%をヘンシェルミキサーで混合して同様に評価した結果、初期では色調再現性 劣、画像濃度1.2、かぶり0.1、解像度6.3、トナー飛散 無、清掃性0（良好）であったが、5万頁印刷後には色調再現性 劣、画像濃度0.8、かぶり0.15、解像度4.0、トナー飛散 有、清掃性0（良好）であった。又、トナーの収率は本発明のトナーの収率80～90重量%に対して60重量%と低かった。

【0030】比較例2

実施例-1の無機分散剤を含有する水媒体を、ポリビニルアルコール（デンカポパールW-24（電気化学工業（株）製））3重量%水溶液を溶解した水溶液に変更した以外はまったく同様にして平均粒子径が6 μ mの真球状トナーを得て、性能を評価した結果、初期では色調再現性 劣悪（光が透過しない）、画像濃度1.2、かぶり0.1、解像度6.3、トナー飛散 有、清掃性 0（良好）で、環境に対して安定性がなかった。5千頁印刷後では色調再現性 劣悪（光が透過しない）、画像濃度0.8、かぶり0.2、解像度4.0、トナー飛散 *10

*有、清掃性 5（劣悪）であった。又、トナーの収率は本発明のトナーの収率80~90重量%に対して20重量%と極めて低かった。

【0031】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明の静電荷像現像用トナー及び現像剤は優れた画像品質を長期間にわたって維持するものであり、また、本発明のトナーの製造方法によれば前記の優れたトナーを高収率で得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 千秋
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内